

OPTIMIZACIÓN DE LA REACCIÓN DE OXIGENO EN LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE DE METANOL DIRECTO

M. Asteazarán^{1,2}, A. R. Bonesi¹, W. E. Triaca¹, A. M. Castro Luna^{1,2}

¹Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP- CONICET, Diag. 113 y 64 sn, 1900, La Plata, Argentina, marianoaste@inifta.unlp.edu.ar

² Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Materiales (CITEMA) Facultad Regional La Plata, UTN, Av.60 y 124 sn, 1900, La Plata, Argentina, marianoaste@frlp.utn.edu.ar

Resumen. Se estudia la reacción de reducción de oxígeno ORR con diferentes combinaciones metálicas y su tolerancia a la presencia de metanol. Se sintetizaron catalizadores soportados de PtCo/C y PtCoRu/C usando etilenglicol como agente reductor además de solvente de los precursores metálicos y se usó una variante del método, aplicando microondas. Mediante curvas de polarización se estudia la reacción de reducción de O₂ en presencia de cantidades variables de metanol en la solución de trabajo, H₂SO₄ 0,5 M, las experiencias se realizaron a temperatura ambiente. Se determina que el catalizador de PtCoRu/C es más tolerante a la presencia de metanol.

Palabras Claves: CELDA DE COMBUSTIBLE DE METANOL DIRECTO, CATALIZADORES, REDUCCIÓN DE OXÍGENO

1. Introducción

Las celdas de combustible de metanol directo (DMFCs) son una alternativa limpia y eficiente de conversión de energía, potencialmente útil para reemplazar tecnologías

tradicionales altamente contaminantes. Teóricamente, las DMFCs permiten una conversión completa de la energía química de una reacción en energía eléctrica, a diferencia de las máquinas térmicas, en las que su eficiencia se encuentra limitada termodinámicamente. Estas celdas poseen alta densidad de energía y el combustible es fácil de transportar, almacenar y manipular. Cuando trabajan en medio ácido, las DMFCs usan una membrana polimérica de intercambio de protones (ionómero) que consiste de un polímero de politetrafluoretilensulfónico conocido comercialmente como Nafion[®].

La aplicación comercial de las DMFCs, está limitada por dos factores i) la cinética lenta de las reacciones de oxidación de metanol (MOR) y de reducción de oxígeno (ORR), y ii) el pasaje de metanol a través de la membrana de Nafion[®] (Aricò et al., 2009; Montiel et al., 2009).

Se puede afirmar que las DMFCs constituyen un área de investigación importante, debido a su potencial aplicación en un amplio campo del suministro de electricidad. Es importante destacar que estas celdas pueden ser utilizadas tanto para suplir de energía a sistemas electrónicos portátiles, como también para la generación de potencia en el área de transporte. El desarrollo de estas celdas de combustible resulta de gran interés desde el punto de vista de la economía y de la contaminación, ya que el transporte representa una porción considerable del consumo de energía global y contribuye en un alto grado a la contaminación ambiental.

Uno de los catalizadores más usados para la ORR en el cátodo de una DMFC es el Pt, debido a su actividad intrínseca y a su estabilidad en medio ácido. No obstante, por cuestiones de costo, se investigan otras combinaciones metálicas, por ejemplo PtCo, PtFe, etc. que además sean más resistentes a la presencia de metanol en el cátodo.

Una de las maneras de aumentar la utilización del Pt es dispersarlo sobre polvo de carbón e incrementar así la región interfacial electrodo/electrolito. En los estudios realizados con catalizadores soportados sobre carbón de alta área se afirma que la actividad específica para la ORR expresada como (mA cm^{-2}) depende del tamaño de las partículas catalíticas y de cambios en la estructura electrónica (Kinoshita et al., 1990).

Para hacer que las celdas sean comercialmente competitivas, éstas, deberían tener un costo razonable y ser capaces de proporcionar altas densidades de corriente.

Actualmente, se intenta encontrar i) un catalizador adecuado para acelerar la cinética de la reacción de oxidación de metanol MOR. Una combinación que suele emplearse es el PtRu/C, que oxida los residuos de metanol adsorbido, por el aporte de especies OH del RuOH_x a bajos potenciales, ii) una membrana que pueda tener alta conductividad iónica y baja permeabilidad al metanol, iii) un catalizador con alta actividad para la electroreducción de oxígeno en el cátodo, que sea resistente (tolerante) a la presencia de metanol (Antonucci et al., 2006).

Para mejorar la cinética de la reacción de reducción de oxígeno, entre los mejores catalizadores en base Pt están el Pt₃Co/C y Pt₃Fe/C. El aumento en la actividad catalítica se atribuye a varios factores como el espaciado interatómico, la orientación preferencial, las interacciones electrónicas, etc. (Toda et al., 1999).

Es importante tener en consideración que el electrocatalizador debe ser selectivo para la quemisorción de oxígeno y activo para su electroreducción. Esto significa que el electrocatalizador no debe ser envenenado por el metanol que difunde hacia el cátodo (metanol crossover). En la mayoría de los casos es necesario un compromiso entre la actividad electrocatalítica para la ORR y la resistencia al envenenamiento por metanol. Existe un aumento en la velocidad de la reacción de ORR cuando se usan catalizadores que son aleaciones en base Pt. Es importante destacar que las reacciones ORR y MOR necesitan un ordenamiento geométrico adecuado para los procesos de quemisorción. Ambos procesos están favorecidos en las superficies de Pt (111) que poseen una distancia interatómica Pt-Pt adecuada. De modo que el envenenamiento por metanol es mas importante en estas superficies de Pt (111). Por otra parte el papel de los cocatalizadores es reducir la intensidad de la adsorción de especies oxígeno sobre la superficie de Pt. Esto se logra a través de una transferencia electrónica entre los componentes de la aleación, que debilita la unión Pt-O. Por otra parte la quemisorción de O₂ es mas factible en una superficie de Pt libre de óxido (Sarappu et al., 2008).

En la DMFC es necesario considerar, que debido al metanol que llega al cátodo a través de la membrana, ocurren sobre la superficie del electrodo las reacciones de ORR y MOR simultáneamente. Ambas reacciones compiten por los sitios activos del catalizador y producen un potencial mixto, que reduce el potencial de circuito abierto de la DMFC.

En este trabajo se presenta la síntesis de catalizadores soportados de PtCo/C y PtCoRu/C para la ORR, y se estudia por métodos electroquímicos su tolerancia a la presencia de metanol.

2. Experimental

2.1. Síntesis de catalizador

Se preparan catalizadores soportados de PtCo/C y PtCoRu/C por el método del poliol usando como solvente y agente reductor etilenglicol (EG). Se comienza preparando soluciones en EG de los precursores metálicos, H_2PtCl_6 , RuCl_3 y CoCl_2 que se agregan gota a gota sobre una dispersión del soporte de negro de carbón (Vulcan[®] XC-72R) en EG. La mezcla resultante se agita durante 3 h y el pH de la solución se ajusta a 11 con NaOH 2,5M en EG. La dispersión se calienta a reflujo a 140°C durante 3 h para garantizar la reducción de los precursores metálicos. Finalmente y luego de filtrar, el sólido resultante se lava repetidamente con agua destilada y se seca a 70°C durante la noche (Chen et al., 2005).

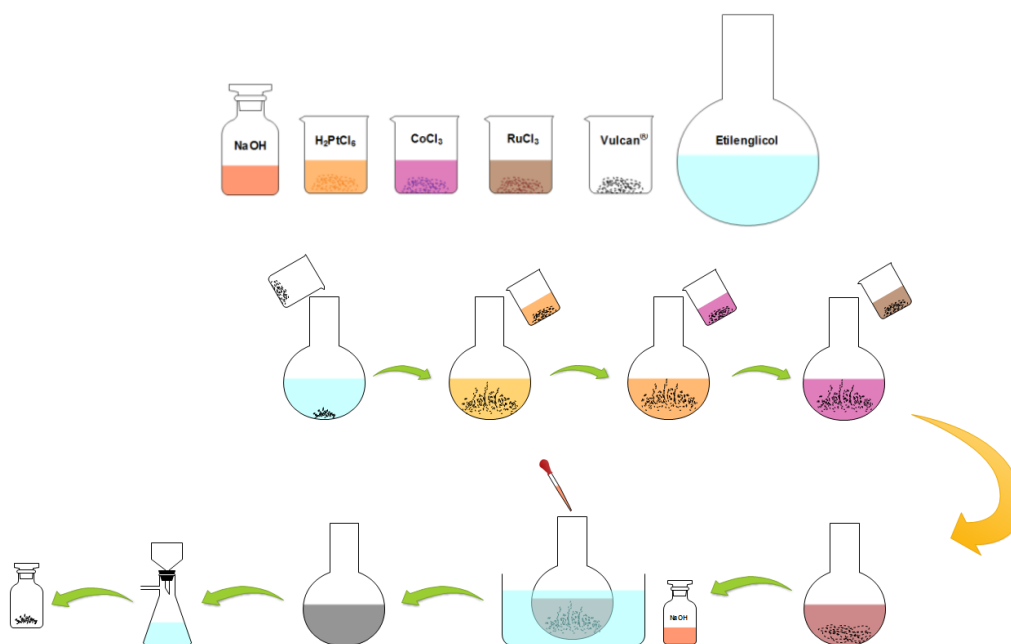


Fig. 1. Esquema ilustrativo de la síntesis de PtCoRu/C.

Se ha utilizado una variación del método tradicional de poliol realizando el calentamiento de la mezcla de reacción con un horno de microondas de acuerdo con (Song et al., 2007). La ventaja de este método consiste en que el calentamiento es más

uniforme y el método de síntesis es más rápido. La nucleación de las partículas es mayor.

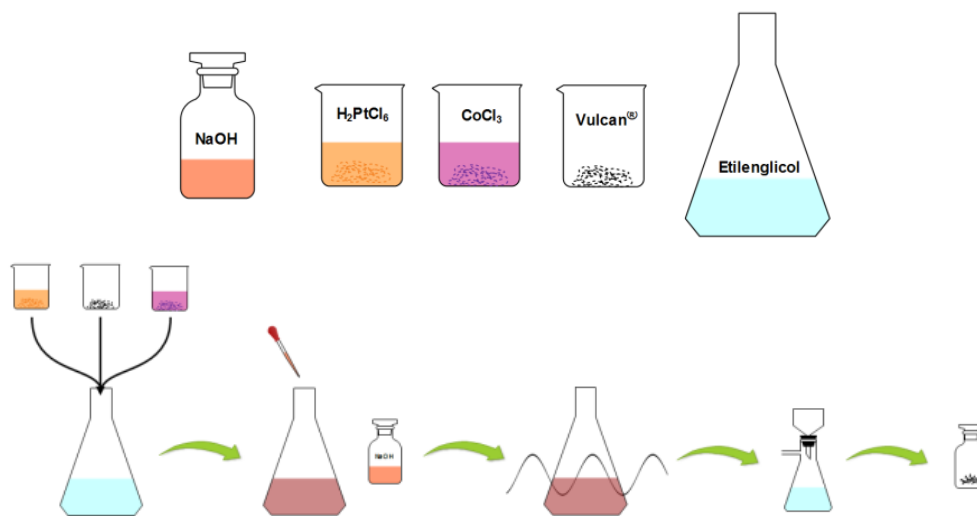


Fig. 2. Esquema ilustrativo de la síntesis asistida por horno de microondas del PtCo/C.

2.2. Caracterización Física

Espectrometría de dispersión de rayos X (EDX).

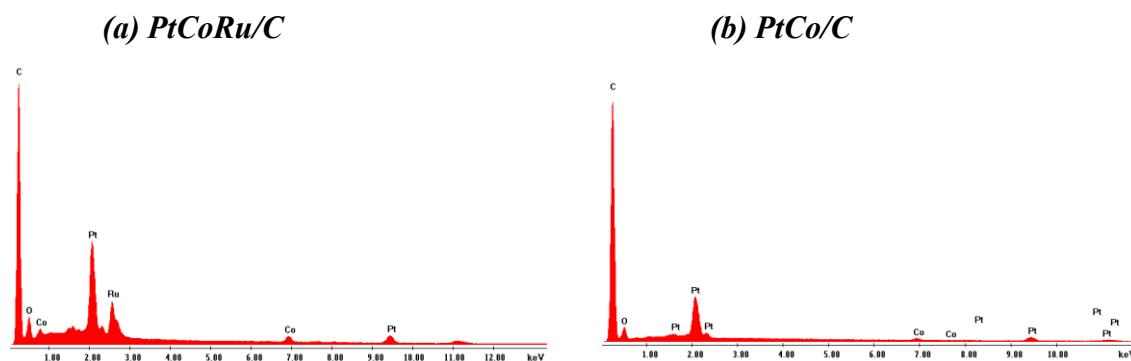


Fig. 3. Espectros EDX. (a) PtCoRu/C, (b) PtCo/C.

En el espectro EDX del PtCoRu/C (Fig.3. a) se observa la presencia de los tres componentes metálicos que guardan una relación másica de 25,44%Pt, 2,45% Co y 8,66% Ru, para una carga de catalizador 40%.

En el espectro EDX del PtCo/C (Fig. 3. b) es notable la concentración de platino y la relación másica resulta 34,48% Pt y 0,2%Co, para una carga de catalizador de 40%.

2.3. Caracterización Electroquímica

Se utiliza una celda electroquímica de tres electrodos, donde el electrodo de trabajo consiste de un disco rotante con una capa de nanopartículas catalíticas depositada sobre un disco inerte y recubierta de una película delgada de Nafion[®], para simular una hemicelda de combustible (Paulus et al., 2001), el contraelectrodo es una lámina de Pt y el electrodo de referencia es un electrodo de calomelanos saturado: 0,242V vs. ERH (electrodo reversible de hidrógeno). En este trabajo todos los potenciales se expresan vs. ERH. Las experiencias se realizan a temperatura ambiente.

El electrolito soporte es una solución acuosa de H₂SO₄ 0,5M, ésta solución se satura con O₂ de alta pureza cuando se realizan las experiencias de caracterización electroquímica. Para determinar la actividad de los diferentes catalizadores preparados, la velocidad de la reacción se expresa como la intensidad de corriente medida, referida al área activa del electrodo de trabajo. El área activa para la reacción se determina midiendo la carga de adsorción de hidrógeno considerando que 210 μ C es equivalente a 1 cm² de área activa. Los métodos electroquímicos utilizados fueron voltametría cíclica, y curvas de polarización con uso de disco rotante. Los parámetros electrocinéticos como por ejemplo, pendiente de Tafel, y numero de electrones transferidos se han derivado de las curvas de polarización en condiciones de de estado quasi-estacionario ($v = 5 \text{ mVs}^{-1}$).

3. Resultados y Discusión

3.1. Curvas de polarización

En la Figura 4 se muestran las curvas de polarización para la ORR a $\omega = 2000 \text{ rpm}$ usando diferentes catalizadores a) Pt/C, b) PtCo/C y c) PtCoRu/C con concentraciones variables de metanol en solución. En las inserciones de las Figuras 4 (a), (b) y (c) se muestra el comportamiento de cada catalizador para una concentración de CH₃OH 0,1M a $\omega = 2000 \text{ rpm}$. Se observa que el catalizador más tolerante a la presencia de metanol es PtCoRu/C.

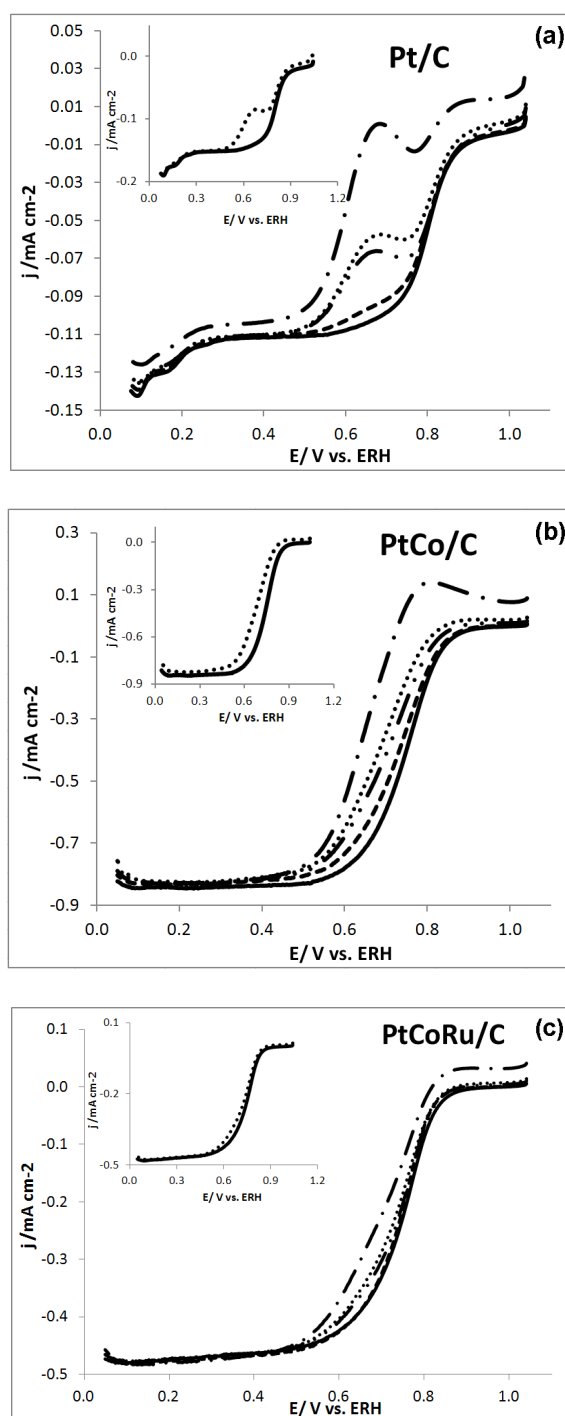


Fig. 4. Curvas de polarización para la reducción de O_2 en una solución H_2SO_4 0,5M con diferentes concentraciones de CH_3OH . — Sin CH_3OH , - - - CH_3OH $10^{-2}M$, CH_3OH $5 \cdot 10^{-1}M$, — · — CH_3OH $10^{-1}M$, - · - CH_3OH $5 \cdot 10^{-1}M$. (a) Pt/C (b) PtCo/C y (c) PtCoRu/C a $\omega = 2000$ rpm. En la inserción la concentración de CH_3OH es $10^{-1}M$.

En la Figura 5 se muestran las representaciones de Tafel de las densidades de corriente cinética corregidas por la contribución de transferencia de masa de acuerdo al tratamiento de Koutecky- Levich.

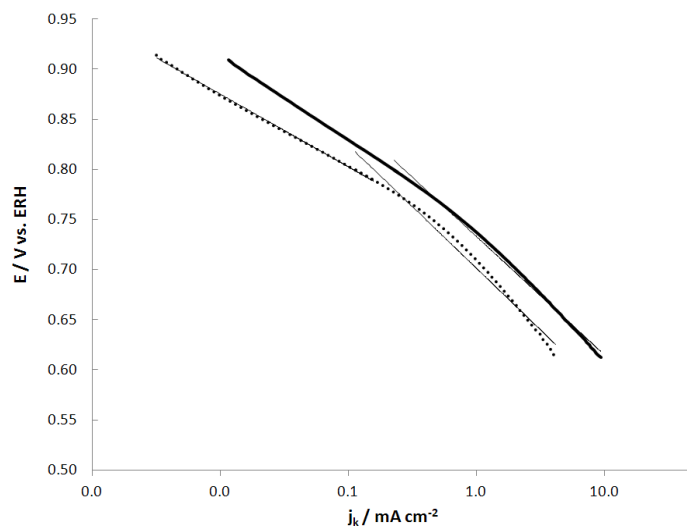


Fig. 5. Curvas de Tafel corregidas para los catalizadores — PtCo/C y PtCoRu/C

Se observan 2 pendientes, una de ca. 0,070 V/década en la región de bajos sobrepotenciales ($E \geq 0,85$ V) y la otra de ca. 0,120 V/década en la región de altos sobrepotenciales ($E \leq 0,80$ V) que prácticamente no varían con los diferentes catalizadores, lo que muestra que el mecanismo de la reacción de reducción de oxígeno no ha cambiado.

A partir de las curvas de polarización para la ORR, obtenidas a diferentes velocidades de rotación, es posible para un potencial E dado, utilizar la ecuación de Koutecky-Levich.

$$1/j = 1/j_k + 1/j_d = -1/nFkC_{O_2} - 1/0,62nFD_{O_2}^{2/3} \nu^{-1/6} C_{O_2} \omega^{1/2}$$

Donde j es la densidad de corriente medida, j_k y j_l son las densidades de corriente cinética y limitada por difusión respectivamente, n es el numero de electrones transferidos por molécula de O_2 , k es la constante de velocidad para la ORR, F es la constante de Faraday = 96485 C mol^{-1} , D_{O_2} es el coeficiente de difusión del oxígeno

($1,93 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) y ν es la viscosidad cinemática de la solución ($0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) y C_{O_2} es la concentración de O_2 en la solución = $1,22 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$.

En la Figura 6 se grafica $1/j$ vs $1/\omega^{1/2}$ y así es posible determinar el numero de electrones transferidos en la ORR, los que resultan aproximadamente 4, indicando que la reducción de O_2 da H_2O , mayoritariamente, como producto de reacción.

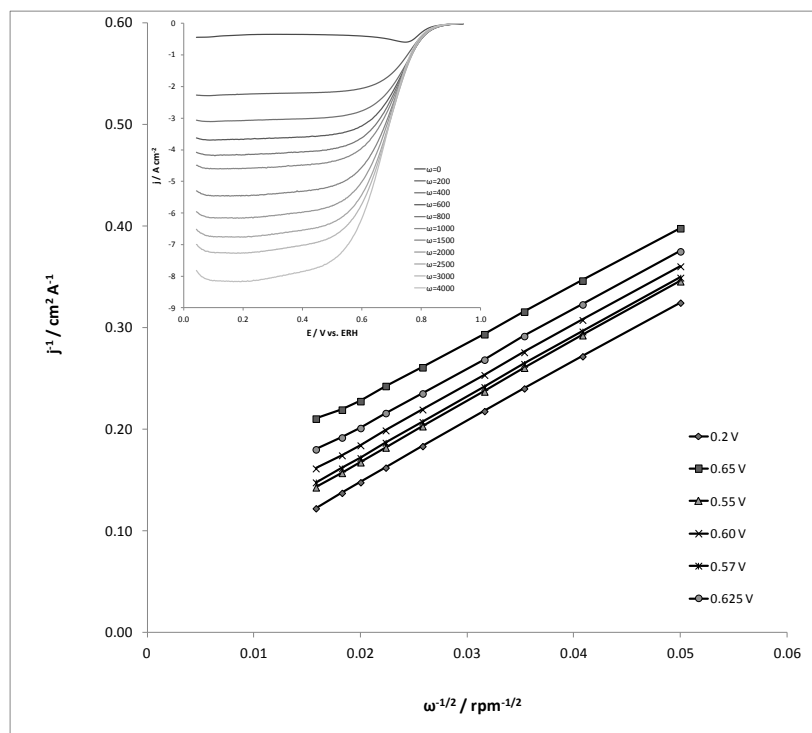


Fig. 6. Grafica de Koutecky-Levich para la ORR a diferentes potenciales. En la inserción se observan las curvas de polarización a diferentes ω desde 0 a 4000 rpm con las que se realizaron las representaciones $1/j$ vs $1/\omega^{1/2}$.

4. Conclusiones

- El método del poliol y su variación con microondas son adecuados para la síntesis de catalizadores en base platino.
- El catalizador de PtCoRu/C es más tolerante a la presencia de metanol que el Pt/C y PtCo/C.
- Las pendientes de Tafel muestran que el mecanismo de la reacción no cambia independientemente del catalizador.

Agradecimientos

M.A. becario de CONICET agradece a la UTN-FRLP el apoyo económico recibido.

Referencias

- Antonucci, V., Aricò, A., Baglio, V., Di Blasi, A., D'Urso, C., Stassi, A., Castro Luna, A.M. (2006). Investigation of Pt-Fe catalysts for oxygen reduction in low temperature direct methanol fuel cells. *J of Power Sources*, 159, 900-904.
- Aricò, A S, Baglio, V, Antonucci, V. (2009). Direct Methanol Fuel Cells: History, Status and Perspectives. *Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells*. Editor: Hansan Liu & JiuJun Zhang. WILEY-VCH. KGaA, Weinheim. ISBN: 978-3-527-32377-7.
- Chen M., Xing Y (2005). Polymer-mediated synthesis of highly dispersed Pt nanoparticles on carbon black. *Langmuir*, 21, 9334-9338.
- Kinoshita, K. (1990). Particle Size Effects for Oxygen Reduction on Highly Dispersed Platinum in Acid Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 137, 845-848.
- Montiel, M., Hernández-Fernández, P., Fierro, J. L. G., Rojas, S., Ocón, P. (2009). Effect of Co in the efficiency of the methanol electrooxidation reaction on carbon supported Pt. *Journal of Power Sources*; 191, 280-288.
- Paulus, U., Schmidt, T. J., Gasteiger, H., Behm, R. J. (2001). Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 495, 134-145.
- Sarapuu, A., Kasikov, A., Laaksonen, T., Kontturi, K., Tammeveski, K. (2008). Electrochemical reduction of oxygen on thin-film Pt electrodes in acid solutions. *Electrochimica Acta*; 53, 5873-5880.
- Song, S.Q., Wang, Y., Shen, P.K., (2007). Pulse-microwave assisted polyol synthesis of highly dispersed high loading Pt/C electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *J. Power Sources*; 170, 46-49.
- Toda, T., Igarashi, H., Uchida, M., Watanabe, M. (1999). Enhancement of the Electroreduction of Oxygen on Pt Alloys with Fe, Ni, and Co. *J. Electrochem. Soc.*; 146, 3750-3750.